

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 88810692.9

⑤① Int. Cl.4: **C 07 D 401/12**

C 07 D 253/06,

㉔ Anmeldetag: 07.10.88

C 07 D 271/10, A 01 N 43/707

③① Priorität: 16.10.87 CH 4062/87

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.89 Patentblatt 89/18

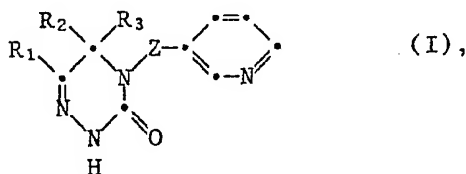
⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder: **Kristinsson, Haukur, Dr.**
Leimenstrasse 30
CH-4051 Basel (CH)

⑤④ **Schädlingsbekämpfungsmittel.**

⑤⑦ Neue substituierte N-Amino-1,2,4-triazinone der Formel I



bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeuten und
Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

sowie ihre Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung und Schädlingsbekämpfungsmittel, welche eine Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten, werden offenbart. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Bekämpfung von Schädlingen an Tieren und Pflanzen.

worin

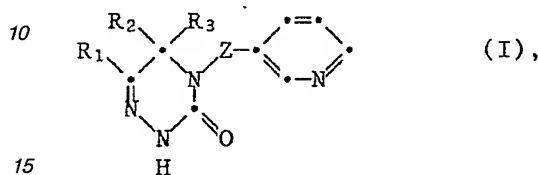
R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,
R₂ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus

Beschreibung

Schädlingsbekämpfungsmittel

Vorliegende Erfindung betrifft neue insektizid wirksame N-Amino-1,2,4-triazinone, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, Mittel, welche diese Aminotriazinone enthalten und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die erfindungsgemässen Aminotriazinone entsprechen der Formel I



worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und
Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form von Säureadditionssalzen vorliegen. Zur Bildung solcher Salze eignen sich sowohl organische als auch anorganische Säuren. Beispiele solcher Säuren sind u.a. Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, verschiedene Phosphorsäuren, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Milchsäure, Weinsäure oder Salicylsäure.

Die als Substituenten in Betracht kommenden Alkyle können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele solcher Alkyle seien Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, i-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl oder Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl usw. und ihre Isomeren genannt.

Die als Substituenten in Betracht kommenden Alkoxyalkyle können geradkettig oder verzweigt sein, wobei für die Alkyl- und Alkoxyreste die oben gegebenen Definitionen gelten. Geeignete Beispiele solcher Substituenten sind u.a. Methoxymethyl, Methoxyäthyl, Aethoxyäthyl, Methoxypropyl, Aethoxypropyl, Propoxypropyl, Methoxybutyl, Aethoxybutyl, Propoxybutyl oder Butoxybutyl.

Bei den als Substituenten in Betracht kommenden Cycloalkylen handelt es sich beispielsweise um Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Bei den als Substituenten in Betracht kommenden Halogenen handelt es sich sowohl um Fluor und Chlor als auch um Brom und Jod, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

Die als Substituenten in Betracht kommenden halogenierten C₁-C₂-Alkyle können nur teilweise oder auch perhalogeniert sein, wobei für die Halogene die oben gegebene Definition gilt. Besonders geeignete Beispiele solcher Substituenten sind u.a. das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl wie z.B. CHF₂ oder CF₃; und das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Äthyl wie z.B. CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF oder CClFCHClF.

Die durch R₁ und R₂ gebildeten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclen können gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise handelt es sich um gesättigte 5- oder 6-gliedrige Carbocyclen.

Unter den Verbindungen der Formel I stehen diejenigen im Vordergrund, in denen R₁ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₅-Cycloalkyl, Phenyl oder ein- oder zweifach durch Halogen C₁-C₃-Alkyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl; R₂ und R₃ je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten und Z für -N=CH- oder -NH-CH₂-steht.

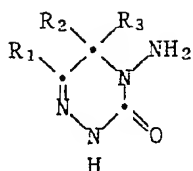
Dabei sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen

a) R₁ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder Phenyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; R₃ für Wasserstoff oder Methyl; und Z für -N=CH- stehen oder

b) R₁ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder Phenyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; R₃ für Wasserstoff oder Methyl; und Z für -NH-CH₂- stehen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können nach im Prinzip bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man z.B.

A) ein Aminotriazinon der Formel II

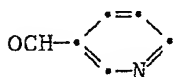


(II)

5

mit einem Aldehyd der Formel III

10



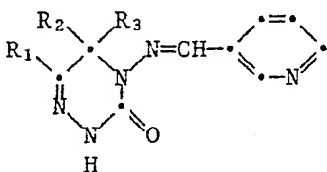
(III)

15

umsetzt und gegebenenfalls

B) das entstandene Pyridyl-methylenamino-triazinon der Formel Ia

20

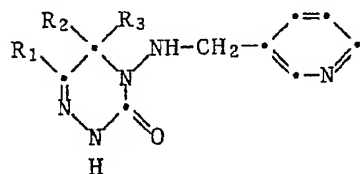


(Ia)

25

30

durch selektive Reduktion in das Pyridyl-methylamino-triazinon der Formel Ib



(Ib)

35

40

überführt. Dabei haben R₁, R₂ und R₃ die angegebene Bedeutung.

Das Verfahren A wird üblicherweise unter normalem Druck in Gegenwart einer katalytischen Menge einer starken Säure und in einem Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt dabei zwischen +10 und 100°C, vorzugsweise +40 bis 80°C. Als Säuren eignen sich starke anorganische Säuren wie z.B. Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, Äther und ätherartige Verbindungen, Nitrile oder auch Wasser.

45

Das Verfahren B wird üblicherweise unter normalem oder leicht erhöhtem Druck in Gegenwart eines geeigneten Hydrierungskatalysators und in einem Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind die üblichen Platin-, Palladium- oder Nickel-Katalysatoren wie z.B. Raney-Nickel oder auch Hydride wie z.B. Natrium-Borhydrid. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, Essigsäure, Essigester oder auch Wasser.

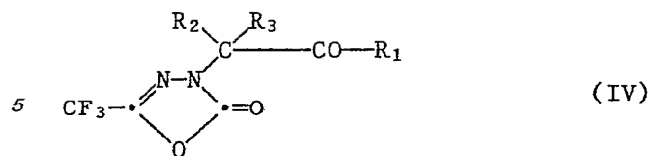
50

Die Aminotriazinone der Formel II können z.B. durch eine Ringumlagerung mit Hydrazinhydrat hergestellt werden, indem man ein Oxadiazolon der Formel IV

55

60

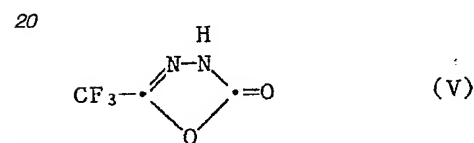
65



10 mit Hydrazinhydrat ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) umgesetzt, wobei R_1 , R_2 und R_3 die für Formel I angegebene Bedeutung haben.

Das Verfahren zur Herstellung der Aminotriazinone der Formel II wird üblicherweise unter normalem Druck und gegebenenfalls in einem Lösungsmittel durchgeführt. Die Temperatur beträgt dabei zwischen $+15$ und 120°C , vorzugsweise zwischen $+20$ und 80°C . Geeignete Lösungsmittel sind u.a. Wasser, Nitrile wie Acetonitril, Alkohole, Dioxan oder Tetrahydrofuran.

15 Die Oxadiazolone der Formel IV können nach im Prinzip bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. das 5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on der Formel V



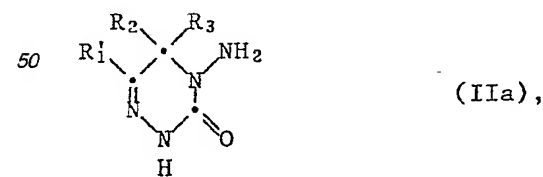
mit einem Keton der Formel VI



35 umsetzt wobei R_1 , R_2 und R_3 die für Formel I angegebene Bedeutung haben und X für Halogen steht.

Das Verfahren zur Herstellung der Oxadiazolone der Formel IV wird bei normalem Druck in Gegenwart einer Base und in einem Lösungsmittel durchgeführt. Die Temperatur beträgt dabei zwischen 0 und $+150^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen $+20$ und 100°C . Als Basen eignen sich organische und anorganische Basen wie z.B. Trimethylamin, Alkoholate, Natriumhydroxid oder Natriumhydrid. Als Lösungsmittel eignen sich u.a. Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chloroform, Nitrile wie z.B. Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid oder auch Wasser.

40 Von den Aminotriazinonen der Formel II ist das 4-Amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-3-on bekannt (Liebigs Annalen der Chemie, 749, 125 (1971), d.h. die Verbindung der Formel II, in der R_1 Phenyl, und R_2 und R_3 je Wasserstoff sind. Alle übrigen Verbindungen der Formel II, d.h. also die Verbindungen der Formel IIa



worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyll oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentyllrest,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl, Halogen oder C_1 - C_{12} -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R_1 und R_2 zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3-bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

65 R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten,

und die Oxadiazolone der Formel IV sind neu und bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Verbindungen der Formeln III, V und VI sind bekannt oder können nach im Prinzip bekannten Verfahren hergestellt werden.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I bei guter Pflanzenverträglichkeit eine bessere Warmblüterverträglichkeit und eine höhere Stabilität aufweisen als bekannte Phosphorsäureester und Carbamate. Sie eignen sich deshalb ausgezeichnet als Schädlingsbekämpfungsmittel, vor allem zur Bekämpfung von Pflanzen und Tiere befallenden Schädlingen, insbesondere von Insekten.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera sowie von Vertretern der Ordnung Akarina.

Mit Hilfe der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel I können vor allem pflanzenschädigende Insekten, speziell pflanzenschädigende Insekten in Zier- und Nutzpflanzungen, insbesondere in Baumwollkulturen, Gemüsekulturen, Reiskulturen und Obstkulturen bekämpft werden. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die genannten Verbindungen sich sowohl durch eine stark ausgeprägte systemische als auch Kontakt-Wirkung gegen saugende Insekten, vor allem gegen Insekten der Familie Aphididae (wie z.B. *Aphis fabae*, *Aphis craccivora* und *Myzus persicae*), welche sich mit herkömmlichen Mitteln nur schwierig bekämpfen lassen, auszeichnen.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verbindungen der Formel I entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50-60 % der erwähnten Schädlinge.

Die Wirkung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen z.B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und *Bacillus thuringiensis*-Präparate.

Die Verbindungen der Formel I werden als Schädlingsbekämpfungsmittel in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, d.h. die den Wirkstoff der Formel I, bzw. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Äther und Ester, wie Äthanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein. Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₁₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Tallöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäure-methyl-aurin-salze sowie modifizierte und nicht modifizierte Phospholipide zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch

den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-kondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes, in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenglykol-Addukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykol-Einheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenglykol-Addukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt. Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"MC Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979; Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Die erfindungsgemässen pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, eines Wirkstoffes der Formel I oder Kombinationen davon mit andern Insektiziden oder Akariziden, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 20 %, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen.

Die erfindungsgemässen Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

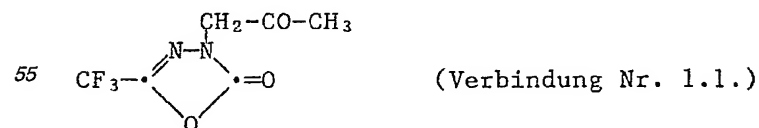
Beispiele:

1. Herstellung der Verbindungen der Formel I und ihrer Zwischenprodukte.

Beispiel H.1: 2-Oxo-5-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-3-aceton.

15 g (0,5 Mol) von 80%-iger NaH-Dispersion in Öl werden mit Petroläther ölfrei gewaschen und mit 125 ml DMF vorgelegt. Zu dieser Suspension werden 77 g (0,5 Mol) 5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on in 250 ml DMF bei Raumtemperatur innert 1 Stunde zugetropft und anschliessend für 3 Stunden gerührt. Anschliessend werden 55,5 g (0,6 Mol) Chloraceton zugegeben und das Reaktionsgemisch während 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand mit 1000 ml Wasser versetzt und der feste Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Titelverbindung der Formel

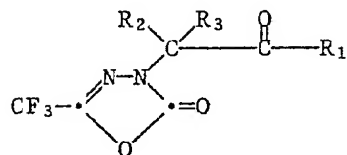
50



60 liegt in Form eines farblosen Festkörpers vor; Smp. 85°C; Ausbeute: 96 g (91,7 %). Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt



65

Tabelle 1:



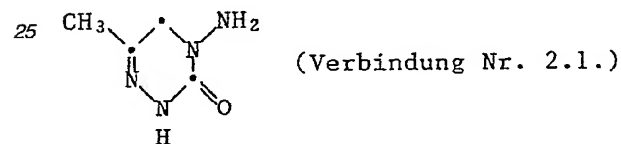
Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physik. Daten
1.1	CH ₃	H	H	Smp. 85°C
1.2	i-C ₃ H ₇	H	H	Smp. 74-75°C
1.3	C(CH ₃) ₃	H	H	Smp. 67°C
1.4	C ₆ H ₅	H	H	Smp. 100-102°C
1.5	CH ₃	CH ₃	H	Oel
1.6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Oel
1.7	C ₂ H ₅	H	H	Smp. 76-77°C
1.8		H	H	Smp. 77-78°C
	H	H	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
		CH ₃	H	
	H	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physik. Daten
		CH ₃	CH ₃	
		C ₂ H ₅	CH ₃	

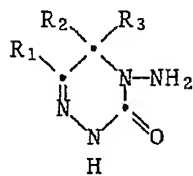
Beispiel H.2: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazin

In 250 ml Hydrazinhydrat werden 210 g (1,0 Mol) 2-Oxo-5-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-3-aceton unter Kühlung eingetragen. Die resultierende klare braune Lösung wird nach 2-stündigem Rühren im Vakuum eingedampft und der Rückstand am Kieselgel (Methylenchlorid/methanol 9:1) chromatographiert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und aus dem resultierenden Oel kristallisiert die Titelverbindung der Formel





nach Zusatz von Aether; Smp. 117-119°C; Ausbeute: 64 g (50 %). Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Tabelle 2:

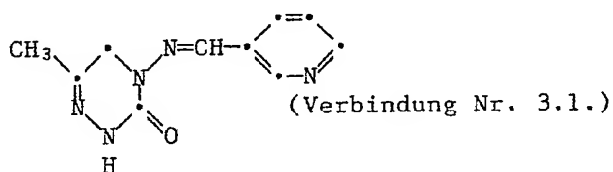


Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. °C
2.1	CH ₃	H	H	117-119
2.2	CH ₃	CH ₃	H	172-174
2.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	138-139
2.4	C ₂ H ₅	H	H	143-145
2.5	i-C ₃ H ₇	H	H	79-81
2.6	C(CH ₃) ₃	H	H	148-150
2.7		H	H	94-95
2.8	C ₆ H ₅	H	H	199-202
2.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	208-210
	H	H	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	

Tabelle 2 (Fortsetzung):

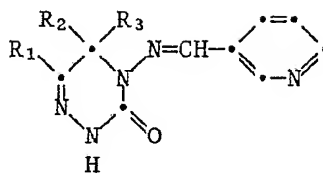
Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. °C
		CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	

Beispiel H.3: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin
 32 g (0,25 Mol) 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazin, gelöst in 250 ml Aethanol werden bei 60° C mit 26,8 g (0,25 Mol) von Pyridin-3-carbaldehyd und 1 Tropfen konzentrierter HCl versetzt. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss wird das Reaktionsgut abgekühlt, der Festanteil abfiltriert, mit Aether gewaschen und getrocknet. Die Titelverbindung der Formel





liegt als farbloser Festkörper vor; Smp. 227-228°C; Ausbeute: 48 g (90 %). Auf anaologe Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Tabelle 3:



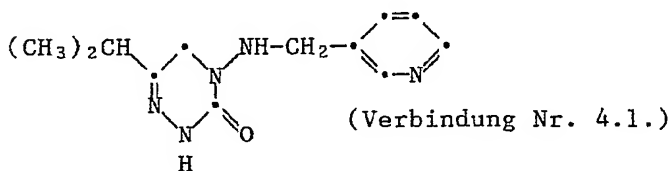
Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Daten
3.1	CH ₃	H	H	Smp. 227-228°C
3.2	CH ₃	CH ₃	H	Smp. 139-141°C
3.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Smp. 158°C
3.4	C ₂ H ₅	H	H	Smp. 223-224°C
3.5	i-C ₃ H ₇	H	H	Smp. 201-203°C
3.6		H	H	Smp. 243-244°C
3.7	C(CH ₃) ₃	H	H	Smp. 195-196°C
3.8	C ₆ H ₅	H	H	Smp. 263-264°C
3.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Smp. 246-247°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	H	CH ₃	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	

Tabelle 3 (Fortsetzung):

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physik. Daten
	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	
		CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	
	n-C ₄ H ₉	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	

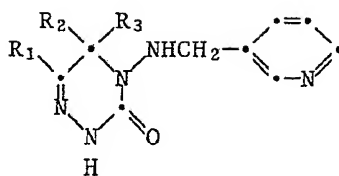
Beispiel H.4: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-[(pyridin-3-yl)-methylamino-6-isopropyl-1,2,4-triazin

In eine Suspension von 24,5 g (0,1 Mol) 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylenamino]-6-isopropyl-1,2,4-triazin in 800 ml Methanol werden 37,8 g (1 Mol) Natriumborhydrid in Portionen eingetragen; das Reaktionsgut wird während einiger Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, und für 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Acetonitril verrührt und abfiltriert. Nach dem Eindampfen der Acetonitril-Lösung wird der Rückstand mit Aether verrührt und das Kristallisat abfiltriert. Die Titelverbindung der Formel



liegt als farbloses Kristallpulver vor; Smp. 105-107°C; Ausbeute: 12 g (49 %). Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Tabelle 4:



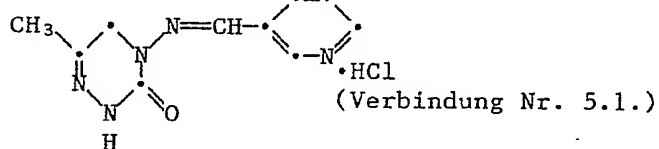
Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Daten
4.1	i-C ₃ H ₇	H	H	Smp. 105-107°C
4.2	CH ₃	H	H	Smp. 161-163°C
4.3	C(CH ₃) ₃	H	H	Smp. 162-164°C
4.4	C ₂ H ₅	H	H	Smp. 94-96°C
4.5		H	H	Smp. 133-135°C
4.6	CH ₃	CH ₃	H	Smp. 35°C
4.7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Smp. 150°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	
		C ₂ H ₅	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	

Tabelle 4 (Fortsetzung):

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Physik. Daten
	C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₆ H ₅	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	

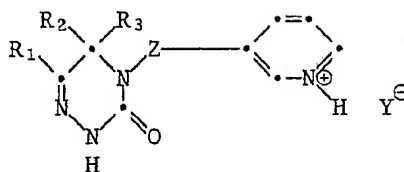
Beispiel H.5: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin Hydrochlorid

21,7 g 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin werden in 60 ml 2N-Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Die heisse Lösung wird filtriert und abgekühlt. Der auskristallisierende Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die



liegt als farbloses Kristallpulver vor; Smp. 240-241°C u. Zers.; Ausbeute: 19 g (75 %). Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Tabelle 5:



Verbin- dung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Z	Y [⊖]	Smp. °C
5.1	CH ₃	H	H	-N=CH-	Cl	240-241
5.2	CH ₃	H	H	-N=CH-	¹ / ₂ SO ₄	237
5.3	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	Cl	253
5.4	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	¹ / ₂ SO ₄	205
5.5	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	NO ₃	181
5.6	CH ₃	H	H	-N=CH-	NO ₃	177
5.7	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	CH ₃ SO ₃	224-225
5.8	CH ₃	H	H	-N=CH-	CF ₃ CO ₂	196
5.9	CH ₃	H	H	-N=CH-	¹ / ₂ PO ₄	206-210
5.10	CH ₃	H	H	-N=CH-	Oxals.	218-219
5.11	(CH ₃) ₃ C	H	H	-N=CH-	Cl	229-230
5.12		H	H	-N=CH-	NO ₃	229-230
5.13		H	H	-N=CH-	Cl	250
5.14		H	H	-N=CH-	CF ₃ CO ₂	196-198
5.15		H	H	-N=CH-	Oxals.	220
5.16		H	H	-N=CH-	¹ / ₂ SO ₄	210
5.17		H	H	-N=CH-	¹ / ₂ PO ₄	219

2. Formulierungsbeispiele

5 Formulierungen für Wirkstoffe der Formel I resp. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden (% = Gewichtsprozent):

F1. Spritzpulver

10		a)	b)	c)
	Wirkstoff oder	25 %	50 %	75 %
15	Wirkstoffkombination			
	Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
20	Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
	Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
25	Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	-
30	Hochdisperses Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
35	Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen.

40 Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F2. Emulsions-Konzentrat

45	Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
	Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %
50	Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
	Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %
55	Cyclohexanon	30 %
	Xylolgemisch	50 %

60 Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F3. Stäubemittel

65

EP 0 314 615 A2

	a)	b)	
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	5 %	8 %	
Talkum	95 %	-	5
Kaolin	-	92 %	

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird. 10

F4. Extruder-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %	15
Na-Ligninsulfonat	2 %	
Carboxymethylcellulose	1 %	
Kaolin	87 %	20

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet. 25

F5. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	3 %	30
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %	
Kaolin	94 %	35

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Suspensions-Konzentrat 40

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	40 %	
Aethylenglykol	10 %	45
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %	
Na-Ligninsulfonat	10 %	
Carboxymethylcellulose	1 %	50
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %	
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %	55
Wasser	32 %	

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können. 60

65

3. Biologische Beispiele

Beispiel B.1: Wirkung gegen *Aedes aegypti* (Larven)

Auf die Oberfläche von 150 ml Wasser, das sich in einem Behälter befindet, wird so viel einer 0,1%igen acetonischen Lösung des Wirkstoffes pipettiert, dass eine Konzentration von 400 ppm erhalten wird. Nach Verdunsten des Acetons wird der Behälter mit 30 bis 40 2-tägigen *Aedes*-Larven besetzt. Nach 2 und 7 Tagen wird die Mortalität geprüft.

Verbindungen gemäss den Beispielen H.3 bis H.5 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel B.2: Kontaktwirkung auf *Aphis craccivora*

In Töpfen angezogene 4-5 Tage alte Erbsenkeimlinge (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn mit je ca. 200 Individuen der Spezies *Aphis craccivora* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wässrigen Zubereitung enthaltend 12,5 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man verwendet pro Test-Verbindung zwei Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt nach weiteren 24 und 72 Stunden. Der Versuch wird bei 21-22°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von etwa 55 % durchgeführt.

Verbindungen gemäss den Beispielen H.3 bis H.5 zeigen gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel B.3: Systemische Wirkung auf *Aphis craccivora*

Bewurzelte Bohnenpflanzen werden in Töpfe, welche 600 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschliessend giesst man 50 ml einer Zubereitung der zu prüfenden Verbindungen (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) in einer Konzentration von 400 ppm direkt auf die Erde in den Töpfen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile Blattläuse der Spezies *Aphis craccivora* gesetzt und die Pflanzen mit einem Plastikzylinder überstülpt, um die Läuse vor einer eventuellen direkten Kontakt-oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten Abtötung erfolgt 48 und 72 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in einem separaten Topf, verwendet. Der Versuch wird bei 25°C und ca. 70 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen gemäss den Beispielen H.3 bis H.5 zeigen gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel B.4: Kontaktwirkung auf *Myzus persicae*, Direktspraytest

Peperonipflanzen (im 6-Blattstadium, eingetopft) werden 4 Tage vor der Behandlung mit einer Population von *Myzus Persicae* (R-Stamm) infestiert, indem man 2-3 cm lange, mit Blattläusen gut besiedelte Erbsenkeimlinge auf die Peperonipflanzen legt. Sobald die Erbsenkeimlinge zu vertrocknen beginnen, wandern die Blattläuse auf die Versuchspflanzen (Peperoni) über. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer, aus 25%-igem Spritzpulver hergestellten wässrigen Suspension enthaltend 100 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man verwendet pro Testsubstanz vier Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt 7 Tage nach Applikation. Der Versuch wird bei 21-22°C und etwa 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Verbindungen gemäss den Beispielen H.3 bis H.5 zeigen in diesem Test 80-100 %ige Abtötung.

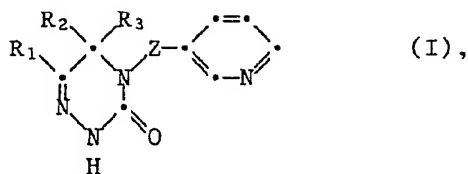
Beispiel B.5: Dauerwirkungstests *Myzus persicae*

Peperonipflanzen (im 6-Blattstadium, eingetopft) werden mit den Versuchslösungen mittels Sprayapplikation behandelt, 2 Tage nach der Behandlung werden die Versuchspflanzen mit einer Population von *Myzus Persicae* (R-Stamm), wie in Beispiel B4 beschrieben, besiedelt. Die Bonitur erfolgt 5 Tage nach der Besiedlung auf % Mortalität.

Die Verbindungen gemäss den Beispielen H.3 bis H.5 zeigen bei einer Konzentration von 100 ppm 50-100 %ige Abtötung.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



(I),

worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

sowie ihre Salze mit organischen oder anorganischen Säuren.

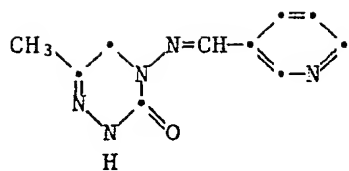
2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R₁ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₅-Cycloalkyl, Phenyl oder ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl; R₂ und R₃ je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten und Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht.

3. Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 2, worin R₁ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder Phenyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Aethyl; R₃ für Wasserstoff oder Methyl; und Z für -N=CH- stehen.

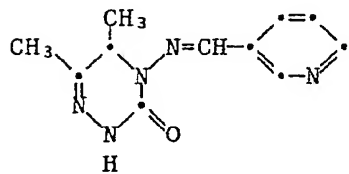
4. Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 2, worin R₁ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder Phenyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Aethyl; R₃ für Wasserstoff oder Methyl; und Z für -NH-CH₂- stehen.

5. Die Verbindungen gemäss Anspruch 3 der Formeln

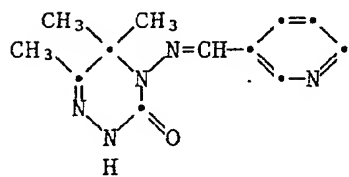
5



10

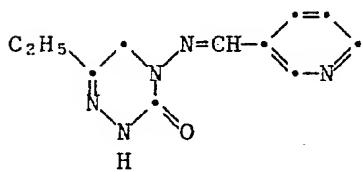


15



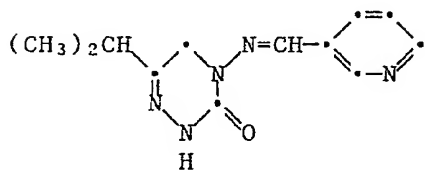
20

25



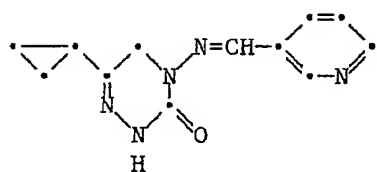
30

35

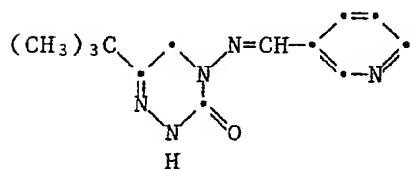


40

45



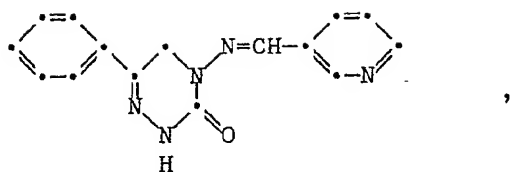
50



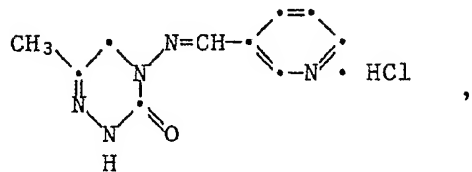
55

60

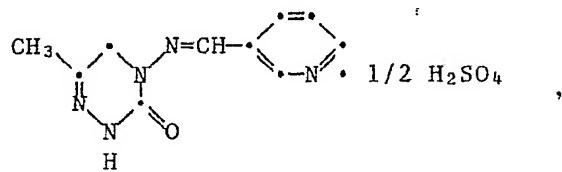
65



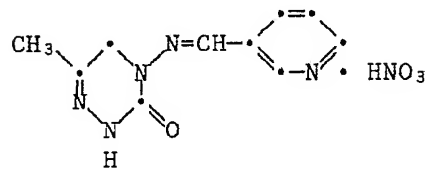
5



10



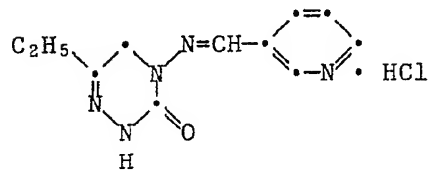
15



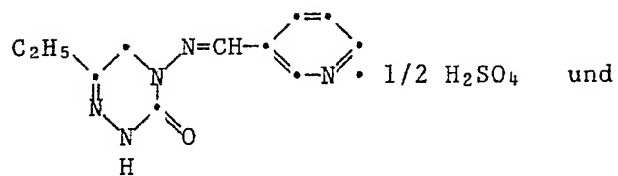
20

25

30

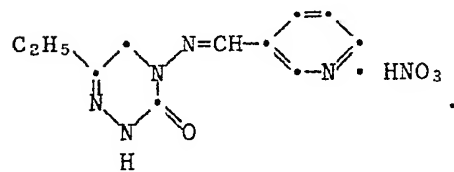


35



40

45



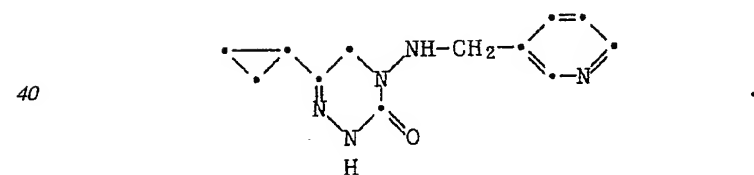
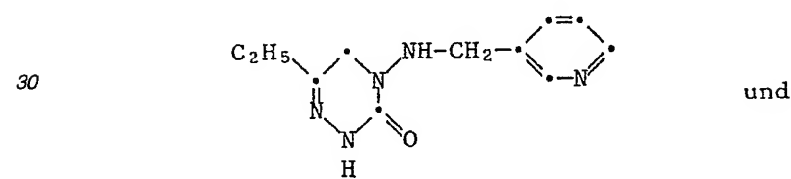
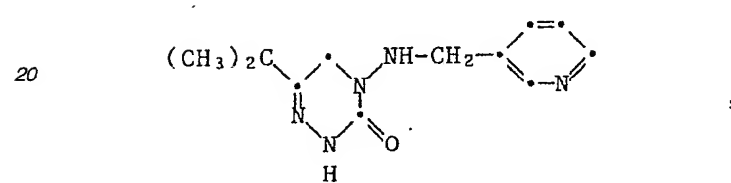
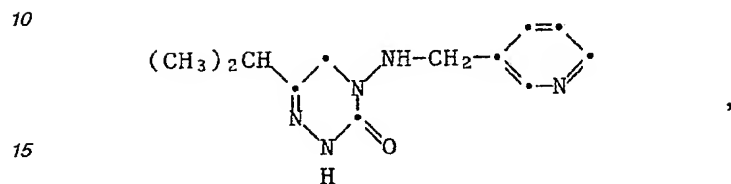
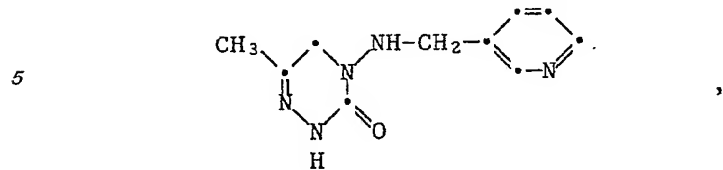
50

55

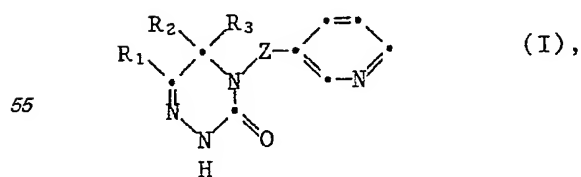
60

65

6. Die Verbindungen gemäss Anspruch 4 der Formeln



7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



35

worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

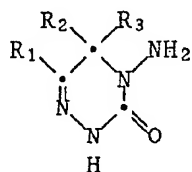
R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

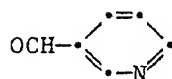
dadurch gekennzeichnet, dass man

A. ein Aminotriazinon der Formel II



(II)

mit dem Aldehyd der Formel III

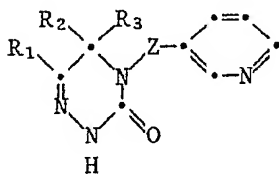


(III)

umsetzt und gegebenenfalls

B. das erhaltene Pyridyl-methylenamino-triazinon durch selektive Reduktion in das Pyridyl-methylamino-triazinon überführt.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente eine Verbindung der Formel I



(I),

enthält, worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

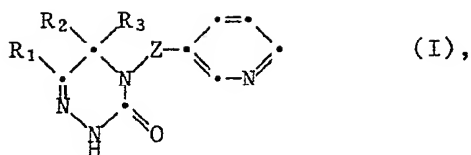
R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

oder eines ihrer Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure zusammen mit geeigneten Trägern und/oder Zuschlagstoffen.

9. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 8, welches als aktive Komponente eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6 enthält.

10. Verwendung einer Verbindung der Formel I



10 worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

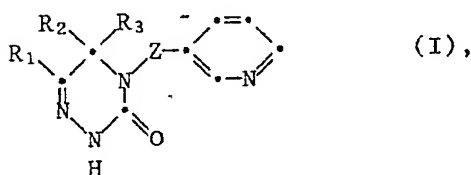
oder eines ihrer Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure zur Bekämpfung von Schädlingen an Tieren und Pflanzen.

11. Verwendung gemäss Anspruch 10 zur Bekämpfung von Insekten und Arachniden.

12. Verwendung gemäss Anspruch 11 zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten.

13. Verwendung gemäss Anspruch 12 zur Bekämpfung von saugenden Insekten.

14. Verfahren zum Bekämpfen von Schädlingen an Tieren und Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien mit einer Verbindung der Formel I



40 worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

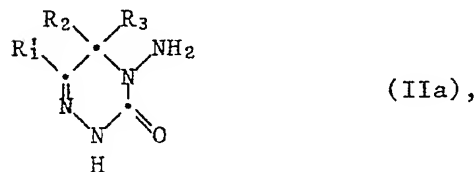
R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

Z für -N=CH- oder -NH-CH₂- steht,

oder einem ihrer Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure in Kontakt bringt.

15. Verbindungen der Formel IIa



65 worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-,

Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁¹ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden, und

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

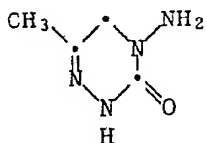
5

16. Verbindungen der Formel IIa gemäss Anspruch 15, worin R₁¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₅-Cycloalkyl oder ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl; und R₂ und R₃ je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

17. Verbindungen der Formel IIa gemäss Anspruch 16, worin R₁¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Cyclopropyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Aethyl; und R₃ für Wasserstoff oder Methyl stehen.

10

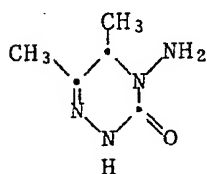
18. Die Verbindungen gemäss Anspruch 17 der Formeln



15

,

20



,

25

30

35

40

45

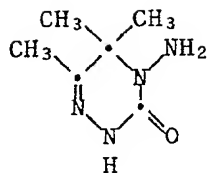
50

55

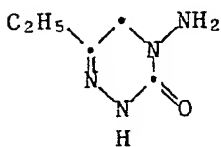
60

65

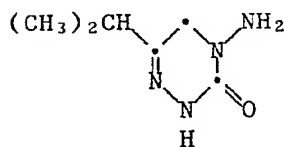
5



10

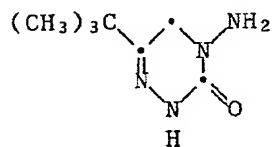


15



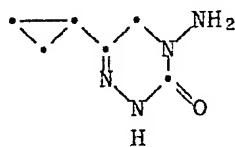
20

25



und

30

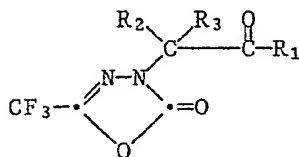


35

19. Verbindungen der Formel IV

40

45



(IV),

50

worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenpentyl oder einen ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, Methoxy und/oder Aethoxy substituierten Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenpropyl-, Phenbutyl- oder Phenpentylrest,

55

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₁-C₁₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Carbocyclus bilden, und

60

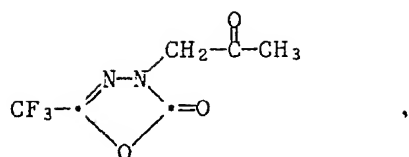
R₃ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

20. Verbindungen der Formel IV gemäß Anspruch 19, worin R₁ Wasserstoff, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₅-Cycloalkyl, Phenyl oder ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl; und R₂ und R₃ je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

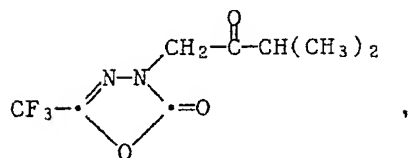
21. Verbindungen der Formel IV gemäß Anspruch 20, worin R₁ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Cyclopropyl; R₂ für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; und R₃ für Wasserstoff oder Methyl stehen.

65

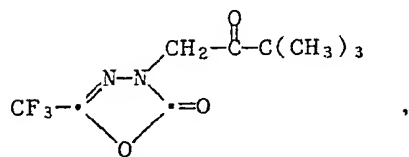
22. Die Verbindungen gemäß Anspruch 21 der Formeln



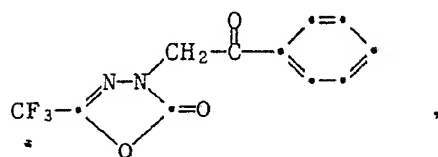
5



10

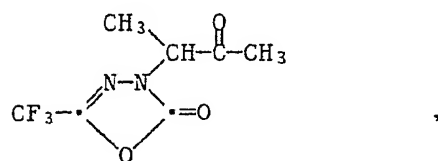


15



20

25



30

35

40

45

50

55

60

65